

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN CHEMISCH AKTIVIERTEN
DICHLORCYCLOPROPANEN UND MEHRFACH CHLORIERTEM ÄTHAN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Chemie der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Helmut Rullmann
Frankfurt am Main

1976

Mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zum Druck gekürzt



Wie schon van't Hoff und Arrhenius im neunzehnten Jahrhundert richtig erkannten, haben alle Reaktionen eine bestimmte Aktivierungsenergie, mit der die reagierenden Moleküle mindestens angeregt sein müssen. Die Aktivierungsenergie kann thermische Energie sein, es ist aber auch möglich, die Moleküle durch Bestrahlen mit Licht von bestimmter Wellenlänge oder durch geeignete chemische Reaktionen in einen angeregten Zustand zu versetzen. Entstehen die angeregten Moleküle durch Einstrahlen von Licht, spricht man von photochemischer Anregung. Die Darstellung angeregter Moleküle als Produkte chemischer Reaktionen nennt man allgemein chemische Aktivierung. Es gibt einen grundlegenden Unterschied zwischen thermischer Anregung einerseits und photochemischer und chemischer Aktivierung andererseits.

Betrachtet man die Verteilung der inneren Energie der angeregten Moleküle, so ist diese Verteilung im thermischen Fall näherungsweise die Maxwell-Boltzmann Verteilung, während im Fall photochemischer und chemischer Anregung eine nicht thermische Energieverteilung erzeugt wird.

Es wurden die Additionen von Dichlorcarben, CCl_2 , an verschiedene Olefine und chloriertes Methan untersucht. Hierbei entstehen chemisch aktivierte 1,1 Dichlorcyclopropane bzw. chemisch aktivierte Chloräthane. Das CCl_2 wurde durch thermischen Zerfall von Trichlormethyltrichlorsilan, $\text{CCl}_3\text{-SiCl}_3$, oder Trichlormethyltrifluorsilan, $\text{CCl}_3\text{-SiF}_3$, im Singulett-Zustand erzeugt. Die beiden Silane liefern CCl_2 in verschiedenen Anregungszuständen, was durch den Zusatz von Helium und Stickstoff als Inertgas nachgewiesen werden konnte. Die chemisch aktivierten 1,1 Dichlorcyclopropane und Chloräthane werden entweder durch Stöße stabilisiert oder reagieren unimolekular weiter (Isomerisierung oder Zerfall).

Die Untersuchungen wurden in einer statischen Vakuumapparatur (Abb. 1), die zur Analyse der Produkte mit einem Gaschromatographen (Perkin Elmer 900 HF) verbunden war, durchgeführt.

Die Edukte wurden in dem geheizten Meßkolben V2 mit Hilfe des Bodensteinmanometers B und eines Hg-Manometers M dosiert und zur Reaktion in den Kolben V1 (390 ml) transportiert. Der

Kolben V1 konnte in einem Wärmeschrank bis zu 573 K erwärmt werden. Es wurden fettfreie Glashähne mit Teflonküken verwendet. Die Reaktionsprodukte sind in der Tabelle 1 angegeben. Außerdem findet man in dem Produktgemisch immer C_2Cl_4 , $CHCl_3$ und SiX_3Cl ($X=Cl, F$). C_2Cl_4 wird durch die Reaktion von CCl_2

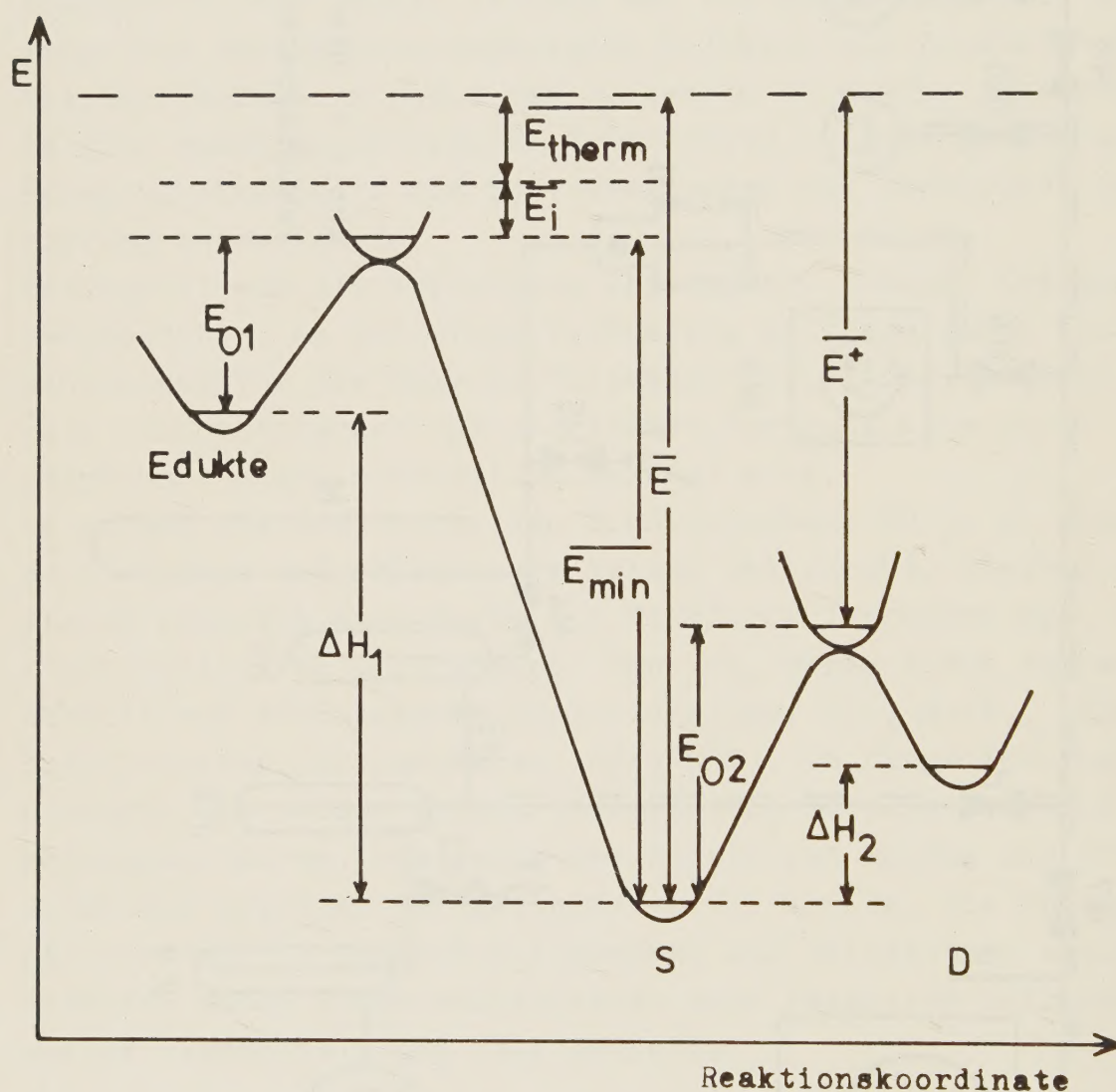


Abb. 2: Energiediagramm für die Bildung und den Zerfall chemisch aktivierter Moleküle

Tabelle 1: Die Reaktionssedukte und Produkte

Edukte	Stabilisierungsprodukte	Isomerisierungs- oder Zerfallsprodukte
Äthylen + CCl_2	1,1 Dichlorcyclopropan (SE)	3 Chlorpropin-1 (D1E) + HCl 2,3 Dichlorpropen (D2E)
Propen + CCl_2	1,1 Dichlor-2-methylcyclopropan (SP)	2 Chlorbutadien-1,3 (D1P) + HCl 2,3 Dichlorbuten-1 (D2P) 1,2 Dichlorbuten-2 (D3P)
cis-Buten-2 + CCl_2	cis-1,1 Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan (SCB)	3 Chlorpentadien-1,3 (D1B) + HCl 3,4 Dichlorpenten-2 (D2B)
trans-Buten-2 + CCl_2	trans-1,1 Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan (STB)	3 Chlorpentadien-1,3 (D1B) + HCl 3,4 Dichlorpenten-2 (D2B)
Methan + CCl_2	-	-
Methylchlorid + CCl_2	1,1,1 Trichloräthan	1,1 Dichloräthylen + HCl
Dichlormethan + CCl_2	1,1,1,2 Tetrachloräthan (SD)	Trichloräthylen (DD) + HCl
Chloroform + CCl_2	Pentachloräthan	Tetrachloräthylen + HCl

und $\text{CCl}_3\text{-SiX}_3$ und durch Rekombination erzeugt. Diese Stoffe entstehen auch beim Zerfall von reinem $\text{CCl}_3\text{-SiX}_3$.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt unter der Annahme starker Stöße. In einem System mit monoenergetischer Energieverteilung ist das Verhältnis D/S gleich $k_a(E)/k_s$. D und S sind die Gesamtmengen an Zersetzungs- und Stabilisierungsprodukten, $k_a(E)$ ist die spezifische Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion und k_s die Geschwindigkeitskonstante der Stabilisierung. Unter der Annahme starker Stöße kann diese Geschwindigkeitskonstante gleich der Stoßfrequenz $\omega = Z \cdot p$ gesetzt werden, wobei p der Druck und Z die bimolekulare Stoßzahl bedeuten. Für eine nicht monoenergetische Energieverteilung wird eine mittlere Geschwindigkeitskonstante $\langle k_a(E) \rangle$ für alle Energien oberhalb E_{O2} (siehe Abb. 2) definiert [1, 2]:

$$\langle k_a(E) \rangle = \omega \frac{\int_{E_{O2}}^{\infty} k_a(E) / [k_a(E) + \omega] \cdot f(E) \cdot dE}{\int_{E_{O2}}^{\infty} \omega / [k_a(E) + \omega] \cdot f(E) \cdot dE}$$

Für den Bereich hoher Drucke ergibt sich:

$$\langle k_a \rangle = \omega \cdot \frac{\int_{E_{O2}}^{\infty} [k_a(E) / \omega] \cdot f(E) \cdot dE}{\int_{E_{O2}}^{\infty} f(E) \cdot dE}$$

Bei meinen Messungen ergaben sich in den S/D_i - p -Diagrammen immer Geraden. In der Abbildung 3 ist das Ergebnis der Reaktion von $\text{CCl}_3\text{-SiCl}_3$ mit Propen dargestellt. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Steigungen und die Ordinatenabschnitte bestimmt. Aus einer formalen kinetischen Behandlung der Reaktionsschemata (Abb. 4, 5, 6) läßt sich der Zusammenhang zwischen den gemessenen Steigungen und Ordinatenabschnitten und den Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie konnte ich Werte für die Stoßzahl Z berechnen, die von der Temperatur, der Masse der

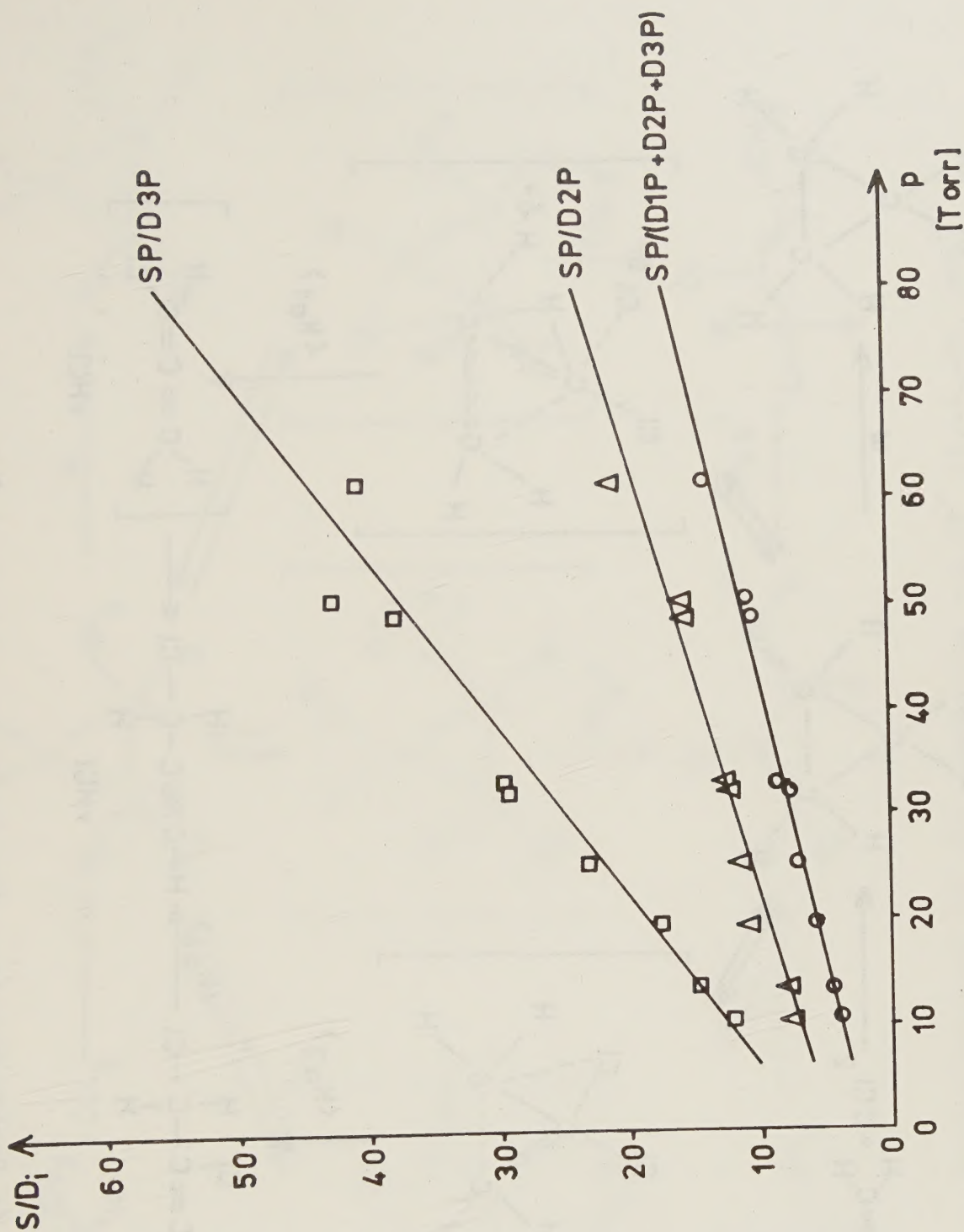


Abb. 3:
Die Reaktion von CCl_3-SiCl_3 mit Propen. Aufgetragen ist das Verhältnis von Stabilisierungs- und Zerfallsprodukt gegen den Druck p .

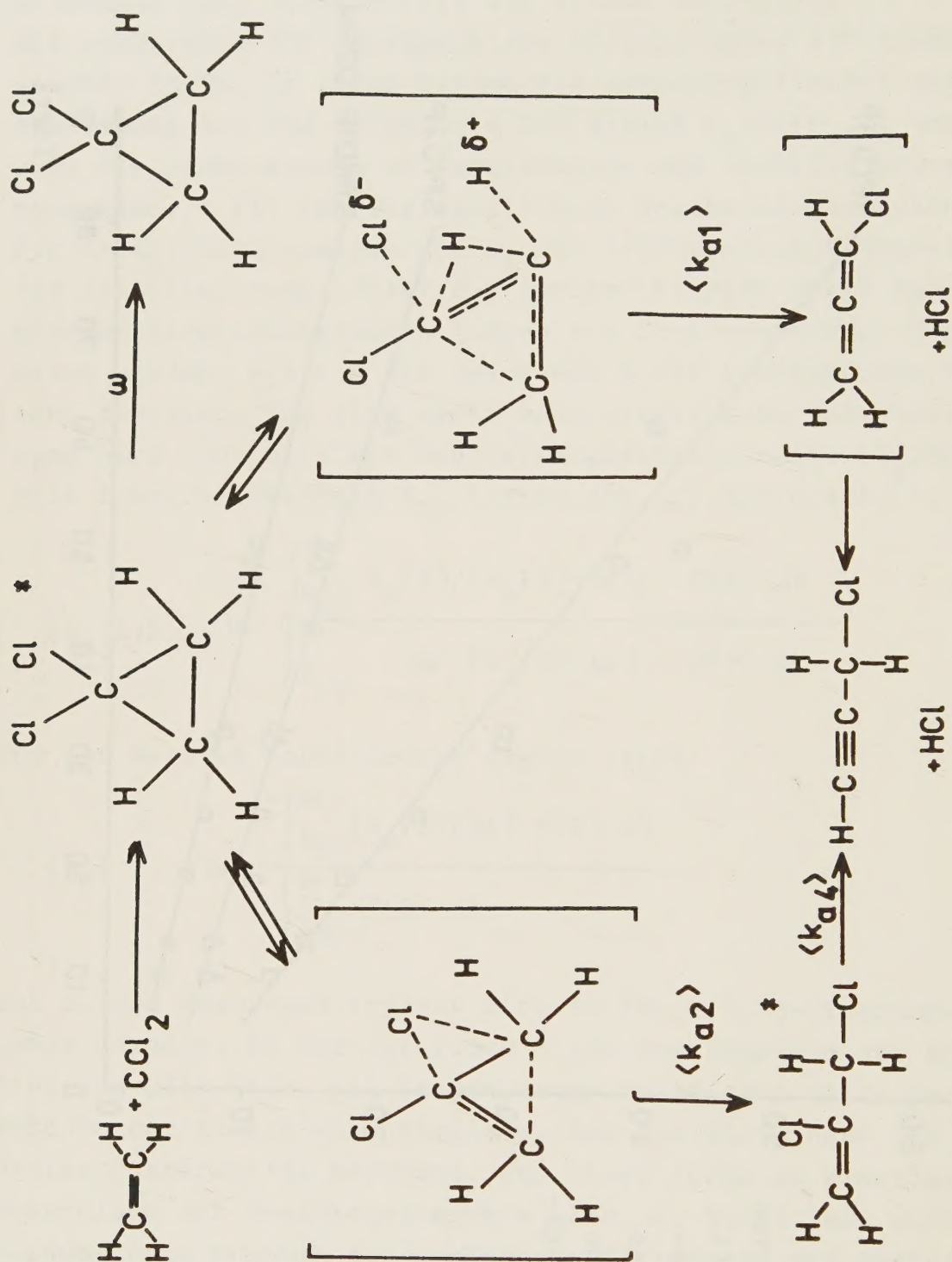


Abb. 4: Reaktionsschema für die Reaktionen von SE^*

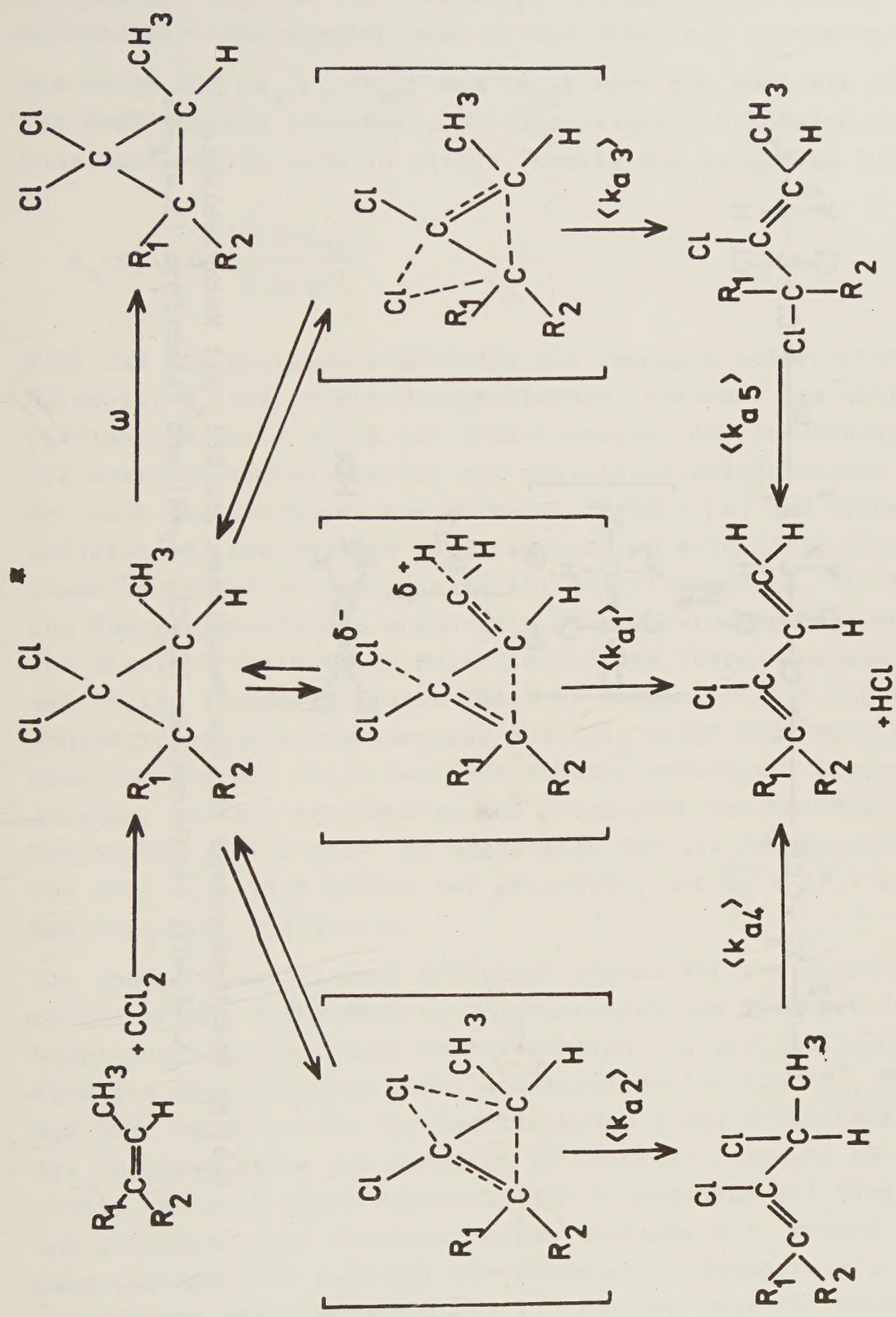


Abb. 5: Reaktionsschema für die Reaktionen von SP^* ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$), SCB^* ($\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{H}$) und STB^* ($\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$)

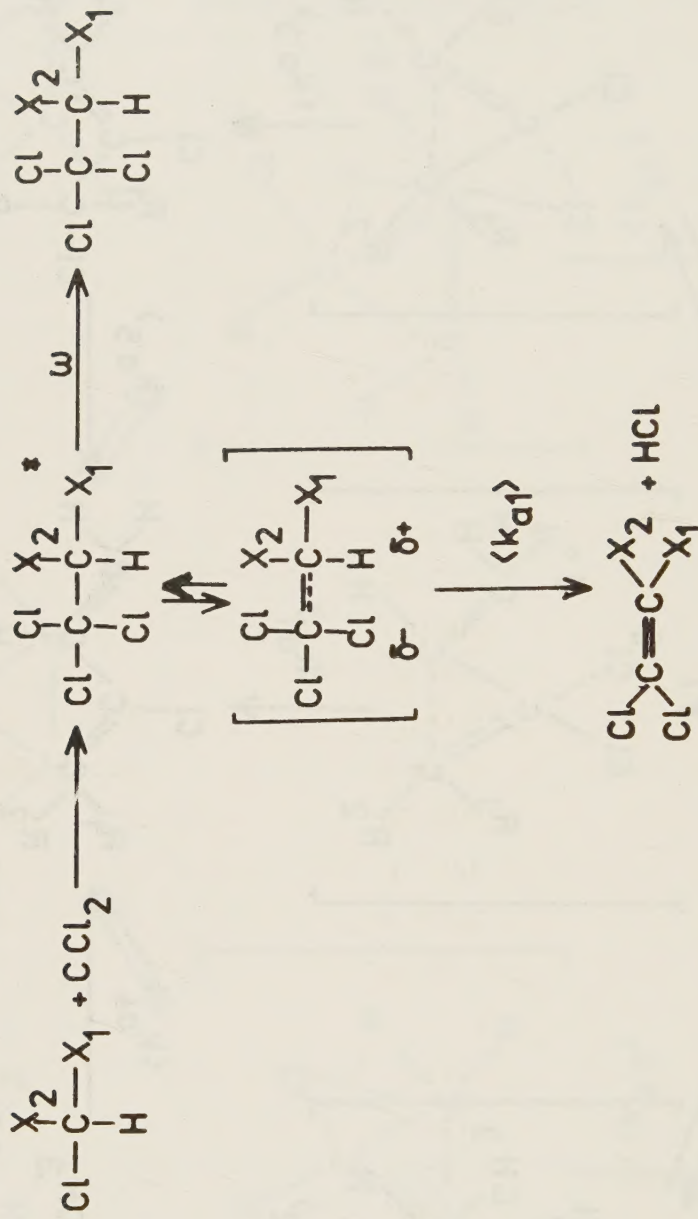


Abb. 6: Reaktionsschema für die Reaktionen von CCl_2 mit Methylchlorid
 $(X_1=X_2=H)$, Dichlormethan $(X_1=Cl, X_2=H)$ und Chloroform $(X_1=X_2=Cl)$

Stoßpartner und dem Stoßquerschnitt abhängen [3]. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 2 angegeben.

Die Werte für $\langle k_{a1} \rangle$, $\langle k_{a2} \rangle$ und $\langle k_{a3} \rangle$ habe ich auch mit Hilfe der RRKM-Theorie berechnet. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante ergibt sich in dieser Theorie aus folgendem Ausdruck:

$$k_a(E) = \alpha \cdot \frac{G^+(E-E_{O2})}{h \cdot N(E)}$$

$N(E)$ ist die Energieniveaudichte des chemisch aktivierten Moleküls, $G^+(E-E_{O2})$ die Energieniveaudichtesumme des aktivierten Komplexes und α der Entartungsgrad der Reaktionswege. Die Energieniveaudichte und die Energieniveaudichtesumme können nach dem Verfahren von Forst und Prášil [4] und Hoare und Ruijgrok [5] als inverse Laplacetransformierte der Zustands- summe berechnet werden. Hierzu ist es erforderlich, ein Modell des Übergangszustandes anzunehmen, die Schwingungsfrequenzen des chemisch aktivierten Moleküls und des Übergangszustandes und einige thermodynamische Daten zu kennen. Da ich die unterschiedlichen Anregungsenergien des CCl_2 nicht bestimmen konnte, habe ich sie mit Hilfe der RRKM-Theorie berechnet, unter der Annahme, daß die berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gleich sind. Es ergab sich für die Anregungsenergie des CCl_2 $\overline{E}_i = 57,3$ kJ/Mol bei CCl_3-SiCl_3 und $\overline{E}_i = 69,7$ kJ/Mol bei CCl_3-SiF_3 als Quelle.

Den chemisch aktivierten Produkten stehen mehrere Reaktionskanäle offen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der Stabilisierung und einer Weiterreaktion. In der Abbildung 5 sind die Möglichkeiten für die Weiterreaktion von SP^* , SCB^* und STB^* dargestellt. Die Reaktionswege 2 und 3 beschreiben die Isomerisierung der chemisch aktivierten Produkte. Hierzu stellt man sich einen konzertierten Mechanismus mit Ringöffnung und gleichzeitiger Wanderung eines Cl-Atoms vor. Dieser Übergangszustand wird auch für die thermischen Isomerisierungen von SCB und STB angenommen [6, 7]. Für den Reaktionskanal 1

Tabelle 2: Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $\langle k_{ai} \rangle$ für die Zerfalls- und Isomerisierungsreaktionen

Reaktion	CCl ₂ -Quelle: CCl ₃ -SiCl ₃ [10 ⁶ .s ⁻¹]	CCl ₂ -Quelle: CCl ₃ -SiF ₃ [10 ⁶ .s ⁻¹]
SE* $\xrightarrow{\langle k_{a1} \rangle}$ D1E	-	94,4 ± 25,3
SE* $\xrightarrow{\langle k_{a2} \rangle}$ D2E	633 ± 35	804 ± 231
D2E* $\xrightarrow{\langle k_{a4} \rangle}$ D1E	-	2950 ± 980
SP* $\xrightarrow{\langle k_{a1} \rangle}$ D1P	4,6 ± 3,6	62,0 ± 3,1
SP* $\xrightarrow{\langle k_{a2} \rangle}$ D2P	60,6 ± 5,0	80,8 ± 7,3
SP* $\xrightarrow{\langle k_{a3} \rangle}$ D3P	23,3 ± 2,1	36,0 ± 3,1
D2P* $\xrightarrow{\langle k_{a4} \rangle}$ D1P	288 ± 69	246 ± 79
D3P* $\xrightarrow{\langle k_{a5} \rangle}$ D1P	144 ± 61	112 ± 65
SCB* $\xrightarrow{\langle k_{a2} \rangle}$ D2B	33,7 ± 1,4	59,6 ± 5,0
D2B* $\xrightarrow{\langle k_{a4} \rangle}$ D1B	672 ± 124	988 ± 229
STB* $\xrightarrow{\langle k_{a1} \rangle}$ D1B	6,1 ± 0,3	8,1 ± 2,4
STB* $\xrightarrow{\langle k_{a2} \rangle + \langle k_{a3} \rangle}$ D2B	16,3 ± 1,8	19,0 ± 4,0
D2B* $\xrightarrow{\langle k_{a4} \rangle}$ D1B	376 ± 105	371 ± 242
SD* $\xrightarrow{\langle k_{a1} \rangle}$ DD	5630 ± 2750	7610 ± 960

wird ebenfalls nur ein einziger Übergangszustand postuliert, in dem HCl abgespalten wird und der Ring sich öffnet. Man nimmt hierbei an, daß das H-Atom bei der HCl-Bildung aus der Methylgruppe abgespalten wird. Alle Reaktionen, die in der Abbildung 5 dargestellt sind, können an der Umsetzung von SP^* beobachtet werden. Das Auftreten der Reaktionen 4 und 5 zeigt, daß D2P und D3P zunächst in einem angeregten Zustand entstehen, aus dem heraus sie stabilisiert werden können oder weiterreagieren.

Das Reaktionsschema vereinfacht sich im Fall von SCB^* , denn die Reaktionen 2 und 3 und konsequenter Weise dann auch 4 und 5 sind identisch.

Für die Reaktionen von STB^* sind die Reaktionswege 2 und 3 verschieden, jedoch können sie nicht unterschieden werden, da sie zu demselben Produkt führen. Im Gegensatz zu der Reaktion von SCB^* findet die Reaktion 1 statt.

Die möglichen Reaktionen von SE^* sind auf der Abbildung 4 beschrieben. Wie bei der Reaktion von SCB^* sind die Reaktionen 2 und 3 identisch. Die HCl-Abspaltung aus 1,1 Dichlorcyclopropan (Reaktion 1) wurde bisher noch nicht beobachtet [8]. Bei der Reaktion von chemisch aktiviertem 1,1,1,2 Tetra-chloräthan wird HCl abgespalten und Trichloräthylen gebildet. Die Reaktion verläuft über einen 4-Zentren Komplex wie er in der Abbildung 6 angegeben ist [9, 10].

Um nachzuprüfen ob keine radikalischen Übergangszustände auftreten, habe ich alle Reaktionen mit einem 2,5 fachen Überschuß an zugesetztem Sauerstoff untersucht. Da Sauerstoff als Radikalfänger wirkt, ich aber keine anderen Produkte beobachtete, treten keine radikalischen Übergangszustände auf.

Es ist eine interessante Frage, den elektronischen Grundzustand von CCl_2 zu diskutieren. Meine Messungen zeigen, daß die Additionen von CCl_2 an cis-Buten-2 bzw. trans-Buten-2 SCB bzw. STB als Reaktionsprodukte ergeben, die Addition also stereospezifisch ist. Hieraus kann man folgern, daß CCl_2 im Singulett-Grundzustand gebildet wird [11, 12]. Spektroskopische Arbeiten und Berechnungen haben ebenfalls ergeben, daß der

Grundzustand von CCl_2 ein Singulett-Zustand ist [13, 14, 15]. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall oder die Weiterreaktion der chemisch aktivierten Moleküle hängen von der CCl_2 -Quelle ab. Die Reaktionen der angeregten Moleküle, die aus CCl_2 aus $\text{CCl}_3\text{-SiF}_3$ gebildet wurden, sind immer schneller als die entsprechenden Umsetzungen mit $\text{CCl}_3\text{-SiCl}_3$ als Dichlorcarbenquelle. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß das CCl_2 je nach Herstellungsart einen unterschiedlichen Energieinhalt besitzt, der vor der Reaktion nicht ausgeglichen wird. Das CCl_2 mit verschiedenem Energieinhalt kann nur durch eine unterschiedliche Energieverteilung innerhalb der Zerfallsprodukte CCl_2 und SiX_3Cl erklärt werden. Wie man aus den Messungen ohne Inertgaszusatz sieht, ist die Rotations- und Schwingungsenergie des CCl_2 nicht vollständig durch nicht reaktive Stöße thermalisiert.

Zur Thermalisierung des CCl_2 wurden bei der Reaktion von CCl_2 mit cis-Buten-2 Helium und Stickstoff als Inertgase zugesetzt. Die Inertgasmenge muß hierzu so groß sein, daß im Mittel die CCl_2 -Moleküle bis zur vollständigen Thermalisierung nur mit Inertgas Molekülen stoßen, bevor ein reaktiver Stoß mit einem cis-Buten-2 Molekül stattfindet.

Die Aktivierungsenergien der Reaktionen von CCl_2 mit den Olefinen und Dichlormethan ließen sich durch die Umsetzung mit Gemischen aus zwei Reaktionspartnern relativ zu Propen bestimmen. Durch den Vergleich mit bekannten Werten von Skell und Cholod [11] konnte ich dann absolute Werte erhalten.

Der Mechanismus der Anlagerung von CCl_2 an die π -Bindung von Olefinen wurde bereits beschrieben [11]. Es sind jedoch auch Einschubreaktionen von CCl_2 in σ -Bindungen möglich. Diese untersuchte ich an den Reaktionen von CCl_2 mit chlorierten Methanderivaten. Sind beide Reaktionstypen möglich, wird im allgemeinen nur die wesentlich leichter verlaufende Anlagerung an die Doppelbindung erfolgen. Die Einschubreaktion verläuft in einem konzertierten Mechanismus, wobei der Einschub in die schwächste Bindung des Moleküls erfolgt. Dies ist bei meinen Untersuchungen die C-Cl-Bindung. Durch den Zusatz von Sauerstoff konnte ich zeigen, daß keine Radikale bei der Reaktion auftreten.

Literaturverzeichnis

- 1 P.J. Robinson, K.A. Holbrook, Unimolecular Reactions, Wiley-Interscience, London (1972)
- 2 W. Forst, Theory of Unimolecular Reactions, Academic Press, New York (1973)
- 3 W. Kauzmann, Kinetic Theory of Gases, W.A. Benjamin Inc., New York (1966)
- 4 W. Forst, Z. Prášil, J. chem. Phys. 51, 3006 (1969)
J. chem. Phys. 53, 3065 (1970)
- 5 M.R. Hoare, Th.W. Ruijgrok J. chem. Phys. 52, 113 (1970)
M.R. Hoare, J. chem. Phys. 52, 5695 (1970)
- 6 K.A. Holbrook, K.A.W. Parry, J. Chem. Soc. (B) 1019 (1970)
- 7 R.P. Clifford, K.A. Holbrook, J. Chem. Soc. (B) 1971 (1972)
- 8 K.A.W. Parry, P.J. Robinson, J. Chem. Soc. (B) 49 (1969)
- 9 A. Maccoll, Advan. phys. org. Chem. 3, 91 (1965)
- 10 A. Maccoll, Chem. Rev. 69, 33 (1969)
- 11 P.S. Skell, M.S. Cholod, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7131 (1969)
- 12 L.D. Wescott, P.S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1721 (1965)
- 13 L. Andrews, J. chem. Phys. 48, 979 (1968)
- 14 D.E. Milligan, M.E. Jacox, J. chem. Phys. 47, 703 (1967)
- 15 R. Hoffmann, G.D. Zeiss, G.W. von Dine, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1485 (1968)

Dekan : Prof. Dr. M. Wilk
Erster Berichterstatter : Prof. Dr. H. Heydtmann
Zweiter Berichterstatter : Prof. Dr. F. Becker
Tag der mündlichen Prüfung : 8. Dezember 1976

Lebenslauf

17. 10. 1950 geboren in Frankfurt/M als Sohn des Bank-
kaufmanns Walter Rullmann und seiner Ehe-
frau Hildegard geb. Harth
1957 - 1961 Grundschule
April 1961 Eintritt in das Wöhler-Real-Gymnasium in
Frankfurt/M
Januar 1969 Teilnahme an dem Wettbewerb "Jugend forscht"
Juni 1969 Abitur
Oktober 1969 Beginn des Chemiestudiums an der J.W. Goethe
Universität Frankfurt/M
April 1972 Vordiplom-Prüfung ("gut")
Juni 1973 mündliche Diplom-Prüfung
Mai 1974 Abgabe der Diplomarbeit / Diplom ("sehr gut")
September 1976 Abgabe der Doktorarbeit (in physikalischer
Chemie über Reaktionskinetik)
Dezember 1976 Promotion ("sehr gut")
seit August 1973 Praktikumsassistent

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Becker, Bock, Dänzer, O'Daniel, tom Dieck, Doiwa,
Hartmann, Hensen, Heydtmann, Kessler, Kohlmaier, König,
Martienssen, Müser, Quinkert, Ried, Sterzel, Teuber,
Trömel, Wilk